

#S
4-23-C2
PATENT



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Hiromasa YAGI et al.

Serial Number: Not assigned yet

Examiner: Not assigned yet

Filed: November 29, 2001

Art Unit: Not assigned yet

For: METHOD FOR FABRICATING ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231

November 29, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of each of the following prior foreign applications is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-366876, filed December 1, 2000, and

Japanese Patent Application No. 2001-008692, filed January 17, 2001

In support of this claim, the requisite certified copy of each of said original foreign applications is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK

Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. MAM-007
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093

KTK/emd

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

09/995862
U.S. PTO
11/29/01
JC858

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 1月17日

出願番号
Application Number:

特願2001-008692

出願人
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2001年11月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3100899

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1001146

【提出日】 平成13年 1月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 遠藤 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 樽井 久樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 中野 真吾

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用電極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体として用いる金属箔の上に、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を堆積して形成するリチウム二次電池用電極の製造方法において、

前記金属箔の表面に対して微粒子を噴射して衝突させることにより、前記金属箔の表面を粗面化し、粗面化した表面上に前記活物質薄膜を堆積させることを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項2】 前記金属箔が銅、鉄、ニッケル、タンタル、モリブデン、タンゲステンまたはこれらの金属を含む合金から形成されていることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項3】 前記微粒子の最大粒径が $10\text{ }\mu\text{m} \sim 150\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項4】 前記活物質薄膜が、非晶質シリコン薄膜、微結晶シリコン薄膜、非晶質ゲルマニウム薄膜、微結晶ゲルマニウム薄膜、非晶質シリコンゲルマニウム合金薄膜、または微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なリチウム二次電池用電極を製造する方法に関するものである

【0002】

【従来の技術】

近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極に用いる活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【0003】

負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当たり及び体積当たりともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0004】

これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている (Solid State Ionics, 113-115, p57(1998))。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている（特開平10-255768号公報）。しかしながら、この種の合金負極は、電極活物質である合金 자체が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本出願人は、シリコンを電極活物質とし、良好な充放電サイクル特性を示すリチウム二次電池用電極として、CVD法またはスパッタリング法などの薄膜形成方法により、集電体上に微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜を形成したりチウム二次電池用電極を提案している（特願平11-301646号など）。

【0006】

本発明の目的は、このようなシリコン薄膜などの活物質薄膜を集電体上に堆積して形成したりチウム二次電池用電極において、集電体と活物質薄膜との密着性が良好なりチウム二次電池用電極を製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、集電体として用いる金属箔の上に、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を堆積して形成するリチウム二次電池用電極の製造方法であり、金属箔の表面に対して微粒子を噴射して衝突させることにより、金属箔の表面を粗面化し、粗面化した表面上に活物質薄膜を堆積させることを特徴としている。

【0008】

本発明における活物質薄膜は、金属箔の上に堆積して形成される。活物質薄膜を堆積して形成する方法としては、気相から原料を供給して形成する方法が好ましく採用される。このような方法としては、スパッタリング法、CVD法、蒸着法、及び溶射法などが挙げられる。また、液相から活物質薄膜を堆積して形成する方法としては、電解めっき法や、無電解めっき法などが挙げられる。

【0009】

本発明における活物質薄膜は、リチウムを吸蔵・放出する活物質からなる薄膜である。活物質薄膜としては、リチウムと合金化することによりリチウムを吸蔵する活物質薄膜が好ましく用いられる。このような活物質薄膜を形成する材料としては、例えば、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどが挙げられる。

【0010】

上記の気相からの薄膜形成方法により薄膜として形成し易いという観点からは、シリコンまたはゲルマニウムを主成分とする活物質が好ましい。また、高い充放電容量の観点からは、シリコンを主成分とする活物質が特に好ましい。また、活物質薄膜は、非晶質薄膜または微結晶薄膜であることが好ましい。従って、活物質薄膜としては、非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜が好ましく用いられる。非晶質シリコン薄膜は、ラマン分光分析において結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されない薄膜であり、微結晶シリコン薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークと、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークの両方が実質的に検出される薄膜である。また、非晶質ゲルマニウム薄膜、微結晶ゲルマニウム薄膜、非晶質シリコングルマニウム合金薄膜、及び微結晶シリコングルマニウム合金薄膜も好ましく用いることができる。

【0011】

本発明において集電体として用いる金属箔は、リチウム二次電池用電極の集電体として用いることができるものであれば特に限定されるものではないが、リチウムと合金化しない金属からなるものであることが好ましい。このような金属箔

としては、例えば、銅、鉄、ニッケル、タンタル、モリブデン、タングステンまたはこれらの金属を含む合金からなる金属箔が挙げられる。

【0012】

本発明においては、金属箔の表面に対して微粒子を噴射して衝突させることにより、金属箔の表面を粗面化する。金属箔の表面に噴射する微粒子は、金属箔よりも固い材質からなる微粒子が一般に用いられる。このような微粒子としては、アルミナ、炭化珪素、ガラス、スチール、ステンレス、亜鉛、銅などからなる微粒子が用いられる。

【0013】

金属箔表面の粗面化の度合いは、表面に対して噴射する微粒子の種類、大きさ、噴射量、噴射圧力などによって制御することができる。また、一般には、微粒子が噴射されている領域に金属箔を供給し通過させることにより金属箔表面に微粒子を衝突させるが、この時の金属箔の送り速度によっても粗面化の度合いを制御することができる。

【0014】

微粒子の大きさとしては、例えば、#200～#2000のグレードのもの、すなわち最大粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ $150\text{ }\mu\text{m}$ のものを用いることができる。

本発明において金属箔の表面は、例えばその表面粗さRaが $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上となるように粗面化されることが好ましい。さらに好ましくは $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の表面粗さRaとなるように粗面化されることが好ましい。表面粗さRaは日本工業規格（JIS B 0601-1994）に定められており、表面粗さ計や走査型プローブ顕微鏡（SPM）などにより測定することができる。

【0015】

金属箔の表面には、表面酸化膜が形成されている場合があり、活物質薄膜を堆積する前に、表面酸化膜を除去しておくことが好ましい場合がある。本発明では、金属箔の表面に対して微粒子を衝突させて粗面化しているので、このような粗面化処理の際に、金属箔表面の表面酸化膜を除去することができる。また、金属箔の表面に防錆処理が施されて防錆処理層が存在する場合にも、このような防錆

処理層を粗面化処理の際に除去することができる。

【0016】

本発明においては、金属箔の粗面化した表面上に中間層を形成し、該中間層の上に活物質薄膜を形成してもよい。活物質薄膜中に集電体成分が拡散して固溶体を形成することにより、集電体と活物質薄膜との密着性が向上し、充放電サイクルが向上することがわかっている。このような観点からは、活物質薄膜中に拡散して固溶体を形成する成分を含有する中間層を設けることが好ましい。活物質薄膜としてシリコン薄膜を形成する場合、シリコン薄膜中に拡散して固溶体を形成しやすい成分である銅（Cu）を含む中間層を形成することが好ましい。

【0017】

本発明によれば、粗面化した金属箔の表面上に活物質薄膜を堆積して形成する。金属箔表面が粗面化されているので、活物質薄膜と金属箔表面との接触面積が大きくなり、活物質薄膜の金属箔に対する密着性を向上させることができる。このため、充放電反応により、活物質薄膜が膨張収縮しても、その応力によって活物質薄膜が集電体から剥離するのを防止することができる。

【0018】

また、粗面化した金属箔の表面上に活物質薄膜を堆積して形成すると、金属箔表面の凹凸に対応した凹凸が活物質薄膜の表面に形成されることがわかっている。また、表面に凹凸が形成された活物質薄膜は、充放電反応により膨張収縮する際、凹凸の谷部を起点とする切れ目が厚み方向に形成されることがわかつており、この切れ目によって、活物質薄膜が膨張収縮する際の応力が緩和され、この結果として良好な充放電サイクル特性を示すことがわかっている。

【0019】

また、本発明によれば、微粒子を噴射して衝突させることにより金属箔の表面を粗面化しているので、微粒子の種類や大きさ、噴射量や噴射圧力などを調整することにより、金属箔表面の粗面化の度合いを自由に制御することができる。また、種々の材質の金属箔に対して適用することができる。さらには、粗面化の工程がドライ工程であるので、製造工程が複雑化することなく、金属箔の表面を粗面化することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0021】

(実施例1)

[blast加工による粗面化処理]

圧延ステンレス箔（表面粗さ $R_a = 0.025 \mu m$ ）をステンレス板に貼りつけて固定し、このステンレス箔の表面に微粒子を噴射して衝突させblast加工を施した。衝突させる微粒子としては、#320（最大粒径 $80 \mu m$ ）のアルミニナ材を用いた。噴射量は $320 g / 分$ 、噴射圧力は $0.25 MPa$ とした。微粒子を噴射するノズルを左右方向に往復運動させながら微粒子を噴射し、これに対して垂直方向からステンレス箔を送り出しノズル噴射領域を通過させることによりblast加工を施した。ノズルの送り速度は $50 mm / 秒$ とし、ステンレス箔の送り速度は $0.6 mm / 秒$ とした。

上記のblast加工により表面を粗面化した圧延ステンレス箔の表面粗さ R_a は $0.32 \mu m$ であった。

【0022】

[シリコン薄膜の形成]

上記のようにして粗面化した圧延ステンレス箔の表面上に、RFスパッタリング法により非晶質シリコン薄膜を形成した。単結晶シリコン（P型、 $1 \Omega cm$ 以下）をターゲットとして用い、ステンレス箔をステンレス板に貼りつけて固定した状態で、真空チャンバー内部に入れ、真空チャンバー内部を $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下になるまで真空引きした後、アルゴンガスを導入口から圧力が $0.5 Pa$ になるまで導入し、RFパワー密度： $3 W / cm^2$ 、ターゲット-基板間距離： $10 cm$ の条件でスパッタリングして、厚み $6 \mu m$ の非晶質シリコン薄膜を形成した。

【0023】

【負極の作製】

以上のようにしてシリコン薄膜を形成したステンレス箔を用い、シリコン薄膜が形成されていないステンレス箔の上に負極タブを取り付けて負極とした。

【0024】

【正極の作製】

LiCoO_2 粉末90重量部、及び導電剤としての人造黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5重量部含む5重量%のN-メチルピロリドン水溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により、正極集電体であるアルミニウム箔（厚み $20\ \mu\text{m}$ ）の上に塗布した後乾燥し、正極活性物質層を形成した。正極活性物質を塗布しなかったアルミニウム箔の領域の上に正極タブを取り付け、正極とした。

【0025】

【電池の作製】

以上のようにして作製した正極及び負極を用いて、図1に示すようなリチウム二次電池を作製した。

図1に示すように、正極11と負極12の間にセパレータ13を配置し、さらに正極11の上にセパレータ13を配置した状態で、これを巻き付け扁平状態にした後、外装体10内に挿入した。次に外装体10内に電解液を注入し、注入後外装体10の開口部10aを封口して、リチウム二次電池を完成了。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に LiPF_6 を1モル/リットル溶解させたものを用いた。

【0026】

（比較例）

集電体として、プラスト加工していない、すなわち粗面化処理していない圧延ステンレス箔をそのまま使用する以外は、上記実施例と同様にして、その上にシリコン薄膜を形成し負極を作製した。この負極を用いて上記と同様にしてリチウム二次電池を作製した。なお、圧延ステンレス箔の表面粗さRaは $0.025\ \mu\text{m}$ であった。

【0027】

(電池の初期放電容量の評価)

上記のように作製した各リチウム二次電池について、初期の放電容量を測定した。充放電の条件は、充放電ともに140mAの定電流で、4.2Vとなるまで充電した後、2.75Vとなるまで放電し、これを初期の充放電とした。各リチウム二次電池の初期の放電容量を表1に示す。

【0028】

【表1】

	初期放電容量
実施例	699mA·h
比較例	薄膜剥離で測定不可

【0029】

表1に示すように、比較例の電池においては、集電体から薄膜が剥離したため放電容量を測定することができなかった。これに対し、実施例の電池においては、高い放電容量が得られている。

【0030】

以上のことから、本発明に従い、プラスト加工を施し金属箔の表面を粗面化した後、粗面化した表面上に活物質薄膜を堆積させることにより、集電体である金属箔と活物質薄膜との密着性を向上させ得ることがわかる。

【0031】

【発明の効果】

本発明によれば、集電体と活物質薄膜との密着性が良好なリチウム二次電池用電極とすることができます。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例で作製したリチウム二次電池を示す分解斜視図。

【符号の説明】

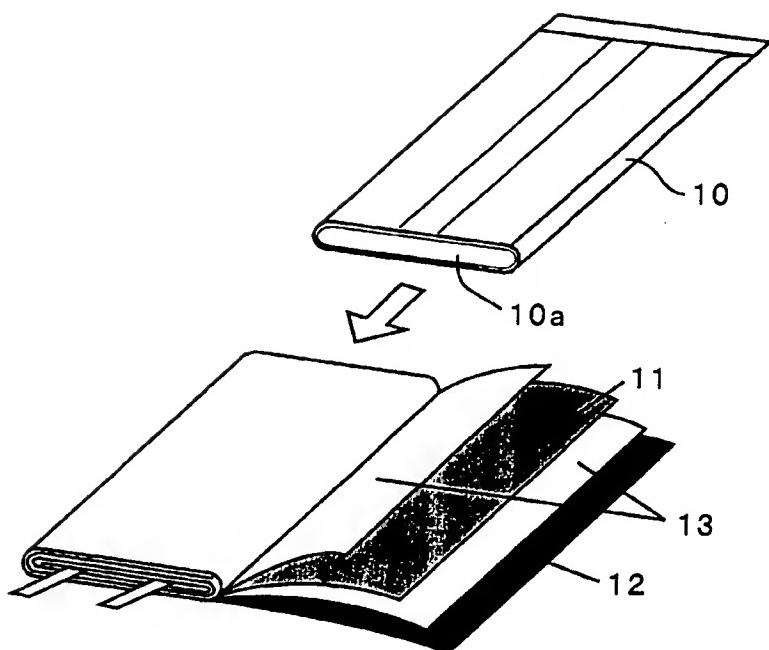
1 0 …外装体

1 1 …正極

1 2 …負極

1 3 …セパレータ

【書類名】 図面
【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 集電体として用いる金属箔の上に、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を堆積して形成するリチウム二次電池用電極において、集電体と活物質薄膜との密着性が良好なりチウム二次電池用電極を製造する。

【解決手段】 金属箔の表面に対して微粒子を噴射して衝突させることにより、金属箔の表面を粗面化し、粗面化した表面上に活物質薄膜を堆積させることを特徴としている。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名 三洋電機株式会社